

LiF 对镁铝尖晶石透明陶瓷红外透过率的影响

李法荟^{1,2}, 林 红¹, 李俊峰¹, 雷牧云³, 李 祯³, 李建保^{1,4}

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 人工晶体研究院, 北京 100018; 3. 烁光特晶科技有限公司, 北京 100018; 4. 海南大学 材料与化工学院, 海南优势资源化工材料应用技术教育部重点实验室, 海口 570228)

摘 要: 以溶胶-凝胶法制备镁铝尖晶石(以下简称“尖晶石”)粉末, 掺入 0~2.5wt% 的 LiF, 经球磨后, 测试混合粉末的物相组成. 采用热压(HP; 32 MPa/1550℃)及热压结合热等静压(HP/HIP; 热等静压工艺条件为 150 MPa/1700℃)工艺制备出尖晶石透明陶瓷. 分析测试了掺入不同 LiF 的尖晶石陶瓷的结构和红外透过率, 采用感应耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, 或 ICP)方法测定了 LiF 掺杂后的粉料和透明陶瓷中的 Li 离子含量. 实验显示, LiF 的加入促进了尖晶石晶粒长大和气孔的排除, 并促进了尖晶石陶瓷烧结的致密化进程. 添加 1.0wt%~1.5wt% LiF 的尖晶石透明陶瓷具有最高的红外透过率. LiF 在尖晶石陶瓷中形成残余物质, 添加过量的 LiF 对尖晶石陶瓷的光学性能会产生不利影响.

关 键 词: 透明陶瓷; 镁铝尖晶石; LiF; 红外透过率; 感应耦合等离子体法

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Influence of LiF on the Infrared Transmissivity of Magnesia Alumina Spinel Transparent Ceramics

LI Fa-Hui^{1,2}, LIN Hong¹, LI Jun-Feng¹, LEI Mu-Yun³, LI Zhen³, LI Jian-Bao^{1,4}

(1. The State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Research Institute of Synthetic Crystals, Beijing 100018, China; 3. Bright Crystals Technology, Inc., Beijing 100018, China; 4. Key Laboratory of Ministry of Education for Application Technology of Chemical Materials in Hainan Superior Resources, School of Materials Science and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The influence of LiF as a sintering additive on the infrared transmissivity of magnesia alumina spinel (MgAl_2O_4 ; spinel, briefly) transparent ceramics was investigated. Spinel powders prepared by Sol-Gel method, were mixed with LiF of 0~2.5wt%, and then ball milled, tested by XRD for their phase compositions. Hot press (HP) or hot press combined with hot isostatic press (HP/HIP) technique was applied to sintering the powder mixtures into spinel ceramics, while HP under 32 MPa at 1550℃, and HIP under 150 MPa at 1700℃. The structures and infrared transmissions of the ceramic bodies were examined by SEM and IR spectrometer, respectively. Li contents in the spinel powder mixtures and in the resulted ceramics were detected by inductively coupled plasma (ICP) technique. The incorporation of LiF in the starting spinel powders facilitates the growth of grains and the expulsion of pores during sintering. And it shows LiF promotes the sintering of spinel ceramics. Spinel ceramics with LiF contents of

收稿日期: 2011-05-09; 收到修改稿日期: 2011-06-17

基金项目: 科技部 863 项目(2007AA03Z524, 2006AA03Z218); 973 项目(2007CB607504)
863 Program (2007AA03Z524, 2006AA03Z218); 973 Program (2007CB607504)

作者简介: 李法荟(1971-), 男, 博士. E-mail: lenad@163.com

通讯作者: 林 红, 教授. E-mail: hong-lin@mail.tsinghua.edu.cn

1.0wt%–1.5wt% exhibit optimal infrared transmissivity. While excess LiF acts adversely on the optical performances of spinel ceramics due likely to its remnant or derivative in the ceramic bodies.

Key words: transparent ceramics; magnesia alumina spinel; LiF; infrared transmissivity; ICP (Inductivity coupled plasma)

镁铝尖晶石透明陶瓷具有透光波段宽、化学性质稳定、高温强度大的优点，是国防工业中重要的红外和透明装甲材料，在民用领域也具应用潜力。为了提高尖晶石透明陶瓷的光学性能，研究人员对尖晶石陶瓷烧结助剂进行了大量研究。1969年以后，有关尖晶石透明陶瓷的研究不断取得进展，通过引入助烧剂改善了尖晶石粉料的烧结性能，简化了该透明陶瓷的制备工艺，仅通过热压烧结就可以将尖晶石透明陶瓷的相对密度提高到接近理论值^[1]。Coors Porcelain 公司的 Roy 等^[1-2]最早采用 LiF 作为助烧剂，用热压工艺制备出在很宽波段范围内具有高透过率的尖晶石透明陶瓷。此后，Alpha Optical Systems 在制备光学尖晶石的研究中添加 1% LiF 促进了原料粉末的高温烧结^[3]；Cook 等^[4]也采用 LiF 作为助烧剂在制备尖晶石陶瓷的研究中取得了成功。

研究发现，在高温下位于尖晶石晶粒界面的 LiF 非常活跃。Suzuki 等^[5-6]以 LiF 为助烧剂制备的尖晶石陶瓷的铝含量明显提高，当 LiF 大量掺入时，其对尖晶石晶粒产生了显著的腐蚀。Villalobos 等^[7]研究也发现 LiF 能够与尖晶石发生反应生成 LiAlO₂，在尖晶石陶瓷基体中形成铝富集的区域。一般认为，LiF 可以降低尖晶石陶瓷的烧结温度，在反应烧结中能够降低反应温度^[8-9]，一定剂量 LiF 的掺入对制备高度致密、透过率良好的尖晶石透明陶瓷非常有效^[10-14]。

也有研究认为，LiF 对陶瓷的光学特性非常有害，应该设法从体系中消除，所以制备高透过率的陶瓷就必须了解 LiF 的消除机制^[15]。曾有研究人员试图测定 LiF 在陶瓷结构中的存在状态，以分析其对烧结过程的影响^[7, 16]，但这些研究都未能发现 LiF 的存在状态^[17-18]。因此对 LiF 在尖晶石陶瓷烧结过程中作用机理的认识至今依然有限，对其在陶瓷中存在形式的研究也未有明确结论。

本工作研究了 LiF 含量对尖晶石透明陶瓷的结构与性能的影响，并对尖晶石透明陶瓷的结构变化与其红外透过率之间的关系进行了分析。测定了 Li 元素在粉料和透明陶瓷中的含量，分析了 LiF 对尖晶石透明陶瓷烧结的作用机理。

1 实验

研究采用双金属醇盐法和溶胶-凝胶工艺制备尖晶石粉末^[19]。制得的粉末纯度可达到 99.95%；在 1000℃煅烧 2 h，晶粒尺寸为 50~200 nm。

在尖晶石粉末中添加一定含量的 LiF，添加浓度分别为 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt% 和 2.5wt%，同未添加 LiF 的纯尖晶石粉末共计 6 组样品，分别放入聚氨酯球磨罐中进行充分球磨混合，磨球材质为 MgAl₂O₄ 陶瓷，球磨时间为 5 h。球磨后料浆进行喷雾干燥。用 XRD 衍射仪(D/max-III A, Rigaku, 日本)分别测定干燥后的 6 组粉末样品的物相组成。

将每组干燥造粒后的尖晶石粉末分为两份，进行热压(HP)烧结，以 200 °C/h 的速度升温至 1550℃，保温 2 h，然后降至室温，降温速率 200 °C/h。HP 压力为 32 MPa，真空度为 0.011~1.1 Pa。制成 6 组 12 件样品，从每组样品中任选一个再进行热等静压(HIP)处理，升温速率 200 °C/h，1700℃保温 3 h，压力 150 MPa。样品分组及烧结工艺如表 1 所示。

用 SEM(KYKY-2800, Kyky Tech., China)观察陶瓷的断面形貌。所有样品均经过研磨、抛光后，制成 φ20 mm×3 mm 的样品，用红外分光光度计(275250 型, Hitachi, 日本)测试其红外透过率。用感应耦合等离子体方法检测了 LiF 掺杂后的粉料和透明陶瓷中的 Li 离子含量。

2 结果和讨论

不同 LiF 含量的尖晶石粉体的 XRD 表征结果如

表 1 样品制备及烧结处理工艺
Table 1 Sample prepared by different sintering processes

No.	LiF addition/wt%	HP	HP/HIP
1#, 2#	0	1#	2#
3#, 4#	0.5	3#	4#
5#, 6#	1.0	5#	6#
7#, 8#	1.5	7#	8#
9#, 10#	2.0	9#	10#
11#, 12#	2.5	11#	12#

图1所示,由图可见,在0~2.5wt%范围内不同LiF含量的尖晶石粉末的XRD图谱没有明显差异,表明所得粉末具有均一的镁铝尖晶石结构。

图2给出了不同LiF含量的HP烧结以及HP/HIP处理样品的红外透过率曲线。由图2(a)可以看出,经HP烧结,未掺杂LiF的样品红外透过率非常低,而随着试样中LiF含量的增加,其红外透过率大大提高;当掺杂浓度达到2.5wt%时,试样在4000~5000 nm波段的红外透过率可达到80%以上。

图2(b)表明试样经HIP处理后红外透过率都有很大改善。在本试验条件下,未添加LiF助烧剂的试样红外透过率依然是最低的,随着掺杂浓度的增加,透过率逐渐提高。与HP烧结样品不同的是,经HIP处理后试样透过率随LiF掺杂浓度的变化出现了先上升后下降的变化,红外透过率的峰值出现在LiF掺杂浓度1.0wt%~1.5wt%之间。样品在4000 nm波长的透过性能最好,透过率的峰值可达86%以上,接近尖晶石的理论透过率(根据菲涅尔公式,由尖晶石在4000 nm波长的折射率计算反射损失为

12.6%。在忽略吸收损失的情况下,尖晶石的直线透过率为87.4%),表明适量的LiF掺杂对提高尖晶石透明陶瓷的红外透过率非常有利。

图3、图4为不同工艺制备的尖晶石陶瓷的SEM照片。从图3、图4两组SEM照片可以看出,掺杂1.0wt%LiF的尖晶石粉料与纯净尖晶石粉料制备的样品结构存在很大差异。未掺杂LiF的粉末经过初步烧结后,晶粒长大,但晶粒间的空隙仍然互相连通;经过热等静压处理后,晶粒继续长大,晶粒间不再有互相连通的空隙,在晶粒内部有大量封闭的气孔存在。添加1.0wt%LiF的粉末,在真空烧结后,晶粒长大加速,相对于纯净的尖晶石粉末,陶瓷的致密度有很大提高。经过热等静压处理后,陶瓷的致密度进一步改善。添加1.0wt%LiF的粉末经过烧结和热等静压处理的样品,从显微结构看,已经完全致密。

除掺杂LiF并经热等静压处理的样品外,未掺杂LiF或未经热等静压处理的样品中均有明显气孔。图4(b)中气孔的尺寸为2~5 μm ,图4(c)中气孔的尺寸为0.5~1 μm ,这样的气孔对在可见与红外波段工作元件的光透过性能有严重影响。

前面研究表明(图2),适量添加LiF可以提高尖晶石透明陶瓷的红外透过率。在1500℃以上的烧结以及热等静压处理温度下,LiF在升温过程中及烧结的早期即可转变为液态,由于固相颗粒之间的毛细管力作用,液态物相将优先进入固体颗粒之间并填充该间隙,在固相颗粒间形成液态桥。同时,低熔点物相在较高温度下由于迁移到高熔点颗粒的间隙处,在其原位将留下孔隙。由此推断,低熔点物质对于陶瓷烧结致密化过程起两方面的作用:液相可以降低陶瓷的烧结温度,液相桥促进了陶瓷的致密化进程,但是液相的聚集又会导致空隙的生成,

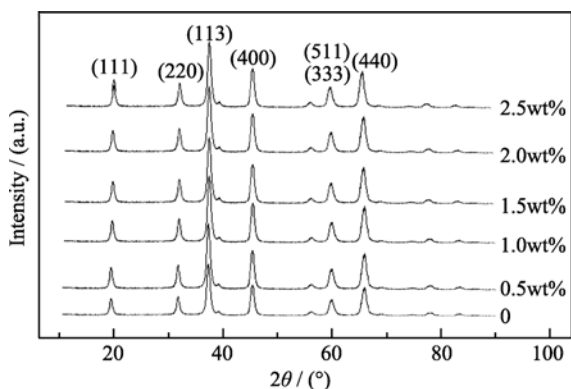


图1 不同LiF含量的尖晶石粉末的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of spinel powders with different LiF concentrations

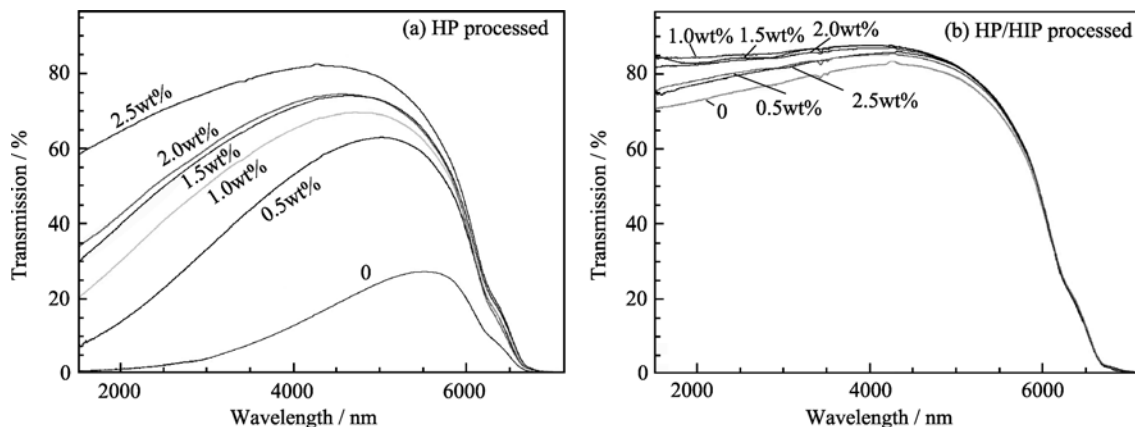


图2 不同LiF含量的尖晶石透明陶瓷的红外透过率

Fig. 2 IR transmission curves of spinel ceramics with different LiF concentrations

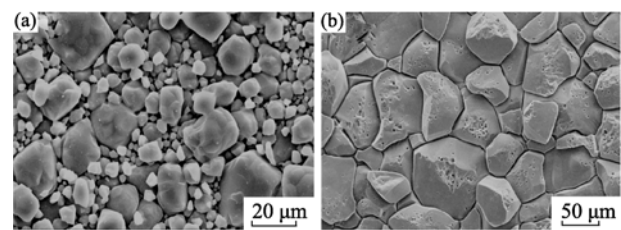


图3 未掺杂 LiF 的尖晶石陶瓷的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of spinel ceramics without LiF addition
(a) HP processed; (b) HP/HIP processed

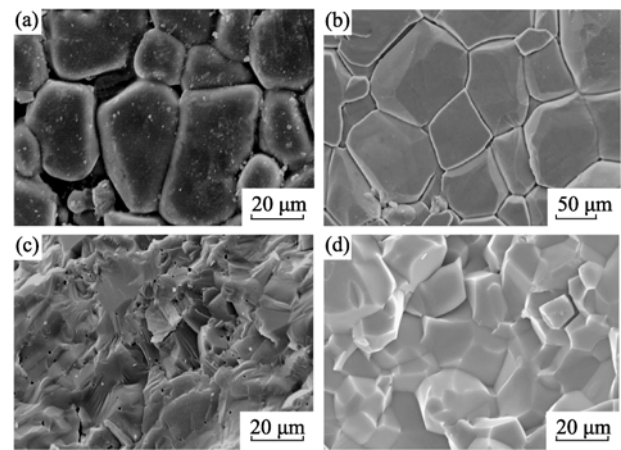


图4 掺杂 1wt%LiF 的尖晶石陶瓷的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of spinel ceramics with 1wt% LiF addition
(a) HP processed; (b) HP/HIP processed; (c) HP processed, fracture surface; (d) HP/HIP processed, fracture surface

不利于陶瓷致密化。聚集态的杂质相还对光线形成更强的散射,使得光线透过率进一步降低。这应该是 LiF 含量过高时,尖晶石透明陶瓷红外透过率下降的原因。

为了进一步提高尖晶石陶瓷的光学性能、简化其制备工艺,研究人员曾试图研究助烧剂 LiF 在尖晶石透明陶瓷中的存在状态。Rozenburg 等^[20]的研究认为, LiF 作为助烧剂,在尖晶石的烧结过程中,将发生一系列的化学反应,实验测量了含有 40wt%LiF 的尖晶石粉末缓慢加热到 1500℃后慢冷至室温过程中粉末的质量变化。加热过程中随着

LiF 的挥发,粉末的质量逐渐减少,加热到 1200℃以上时,粉末质量损失加快;加热到 1400℃时,剩余粉末的质量不足初始的 65%,表明 LiF 已经基本挥发完全。值得指出的是, Rozenburg 的实验是针对尖晶石粉末原料进行的,物料中的各种成分处在开放状态,粒子只需迁移很短的路径(纳米级)就可到达物相表面;气体挥发不受限制。但在陶瓷的烧结过程中,物料所处状态相对封闭,在有限时间内多数粒子很难迁移至材料表面。因此,尽管 LiF 等低熔点物质在 1500℃以上的烧结温度下的分压小于其饱和蒸汽压,能够转变为气相,但是除了陶瓷坯体表面微米尺度的部分外,这些物质难以逸出陶瓷坯体,最终会留在陶瓷中。

由于尖晶石难以溶解, Li 和 F 元素原子序数小,且陶瓷粉料中 LiF 的初始添加量很少,常用的检测元素含量的理化方法较难检测其含量。因此关于尖晶石陶瓷中 Li、F 元素的含量和存在形式一直未有明确的研究结论。本研究用 ICP 方法测定了烧成后的尖晶石陶瓷中 Li 元素的含量,测定结果如表 2 所示(样品 1#a 是纯净尖晶石粉末,用来作为实验参照;样品 1#b 为参加 1.5wt%LiF 的尖晶石粉末; 1#a 和 1#b 两份样品分别经过球磨、真空喷雾干燥后进行检测,其处理过程参照陶瓷制备的工艺过程)。

在对检测结果的处理中,通过检出的 Li₂O 含量折算出当量 LiF 含量,与初始粉料中掺入的 LiF 量进行对比。因尖晶石粉末样品处理仅经历了球磨、喷雾干燥过程,不会产生 LiF 的二次掺杂,掺杂的 LiF 也不会挥发,所以样品 1#a、1#b 中 Li 元素的含量应与掺入量相同。从 LiF 掺入量与检出量来看,纯尖晶石粉末中 ICP 未检出 LiF; 掺杂 1.5wt%LiF 的尖晶石粉末中检出了 1.44wt%的 LiF。ICP 检测结果很好地反映了尖晶石粉料的真实情况,因此,用 ICP 方法检测尖晶石粉末样品中 Li 元素含量的结果是可信的。

由于尖晶石耐腐蚀性强,陶瓷样品很难完全溶

表 2 尖晶石粉末及陶瓷样品中 LiF 的测定结果
Table 2 LiF concentration test results of spinel powders and ceramics samples

No.	Preparation process	LiF addition/wt%	Li ₂ O detected /wt%	Equivalent LiF concentration/wt% ^①
1#a	Powder	0	<0.01	—
1#b	Powder	1.5	0.83	1.440
2#	HP	0.5	0.32	0.555
3#	HP	1.5	0.85	1.475
4#	HP/HIP	0.5	0.32	0.555
5#	HP/HIP	1.5	0.86	1.485

① Equivalent LiF concentration is obtained by calculating the equal amount of Li element that contended in Li₂O detected

解, 因此 ICP 对于陶瓷中杂质含量的检测具有一定的误差, 不过样品 1#a 和 1#b 的检测结果表明, 该方法可以用于检测部分溶解的尖晶石陶瓷中的 Li 元素。从检测结果可以看出, 样品 2# 和 4# 中 Li 元素的折合含量略高于原料粉末中的含量, 可能是由于 Li 元素在样品中分布不均匀等造成的, 但 ICP 检测结果仍然可以定性评价陶瓷中 Li 元素含量。

表 2 结果显示, 陶瓷样品的 Li 元素含量与粉料中 LiF 掺杂量相当, 表明在陶瓷烧结过程中, LiF 无法以气体形式逸出。尽管 Rozenburg 等^[20]针对粉料的研究表明 LiF 能够完全挥发, 但在陶瓷块体的制备工艺下, 绝大部分 Li 元素仍然存在于尖晶石透明陶瓷之中。

结合添加不同含量 LiF 的尖晶石陶瓷的红外透过率和 Li 元素含量的测试结果, 可以发现尖晶石透明陶瓷红外透过率随着原料粉末中 LiF 添加量的增加先上升后下降, 这表明 LiF 或由其生成的产物在陶瓷中仍有残余。在热压结合热等静压工艺条件下, 原料中 LiF 含量在 1.0wt%~1.5wt% 范围, 其对尖晶石透明陶瓷烧结致密化的促进作用最佳, 陶瓷接近完全致密, 继续增加 LiF 含量难以进一步提高尖晶石透明陶瓷的致密度。而 LiF 作为外来杂质, 添加量过高时, 透明陶瓷中残余的 LiF 或由其生成的产物对光波的散射和吸收作用增强, 会引起红外透过率下降。

3 结论

研究了添加 LiF 助烧剂对尖晶石透明陶瓷红外透过率的影响。对于热压结合热等静压的烧结工艺, 当 LiF 添加量在 1.0wt%~1.5wt% 范围, 尖晶石透明陶瓷的红外透过率最高。通过 ICP 方法检测了 Li 元素在尖晶石粉料及其透明陶瓷中的含量, 发现烧结后的尖晶石透明陶瓷中依然存在 Li 元素。而 LiF 的存在会对光线形成散射和吸收, 因此, 当 LiF 添加过量时, 尖晶石透明陶瓷的红外透过率会有所下降。

参考文献:

- [1] Patterson M C L, Roy D W, Gilde G. An investigation of the transmission properties and ballistic performance of hot pressed spinel. *Ceramic Transactions*, 2002, **134**: 595–608.
- [2] Gilde G, Patel P, Patterson M. Comparison of hot-pressing, rate-controlled sintering and microwave sintering of magnesium aluminate spinel for optical applications. *Proc. SPIE*, 1999, **3705**: 94–104.
- [3] Patterson M C L, Caiazza J E, Roy D W. Transparent spinel development. *Proc. SPIE*, 2000, **4102**: 59–68.
- [4] Cook R, Kochis M, Reimanis I. A new powder production route for transparent spinel windows: powder synthesis and window properties. *Proc. SPIE*, 2005, **5786**: 41–47.
- [5] Suzuki Y. Reactive synthesis of a porous calcium zirconate/spinel composite with idiomorphic spinel grains. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(7): 1128–1131.
- [6] Chiang Y M, Kingery W D. Grain-boundary migration in non-stoichiometric solid solutions of magnesium aluminate spinel: II, effects of grain-boundary non-stoichiometry. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(5): 1153–1158.
- [7] Villalobos G, Sanghera J, Aggarwal I. Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(5): 1321–1322.
- [8] Huang J L, Sun S Y, Ko Y C. Investigation of high alumina-spinel: effects of LiF and CaCO_3 addition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(12): 1153–1158.
- [9] Huang J L, Sun S Y, Chen C Y. Investigation of high alumina-spinel: effects of LiF and CaCO_3 addition. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **259**(1): 1–7.
- [10] Roy D W, Hastert J L. Method for Manufacturing a Transparent Ceramic Body: U. S. Patent 3974249-264/65, 1976.
- [11] Lange F F, Clarke D R. Morphological changes of an intergranular film in a polycrystalline spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(10): 502–506.
- [12] Roy D W, Hastert J L. Polycrystalline MgAl_2O_4 spinel for high temperature windows. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1983, **4**(7/8): 502–509.
- [13] Lepkova D, Baatarjav A, Pavlova L. Effect of additives on the firing and the properties of magnesium spinel ceramics. *Int. Ceram.*, 1993, **42**(2): 89–92.
- [14] Gilde G, Patel P, Patterson P, et al. Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(10): 2747–2751.
- [15] Villalobos G, Sanghera J S, Aggarwal I D, et al. Analysis of scattering sites in transparent magnesium aluminate spinel. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2005, **26**(7): 293–298.
- [16] Lin J N, Wu T B. Wetting reaction between lithium-fluoride and barium-titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(9): 1709–1712.
- [17] Kleebe H J, Reimanis I E, Cook R L. Processing and microstructure characterization of transparent spinel monoliths. *Ceram. Trans.*, 2005, **157**: 61–68.
- [18] Reimanis I E, Kleebe H J, Cook R L, et al. Transparent Spinel Fabricated from Novel Powders: Synthesis, Microstructure and Optical Properties. 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium. Norfolk, 2004.
- [19] 黄存新. 光学透明多晶尖晶石的制备及应用研究. 北京: 清华大学博士论文, 2005.
- [20] Rozenburg K, Reimanis I E, Kleebe H J, et al. Chemical interaction between LiF and MgAl_2O_4 spinel during sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(7): 2038–2042.